

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 82890135.5

⑤① Int. Cl.³: **C 09 K 3/18**
C 09 K 5/00

⑱ Anmeldetag: 24.09.82

③① Priorität: 12.10.81 AT 4378/81

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.04.83 Patentblatt 83/17

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: Lang & Co., chemisch-technische Produkte
Kommanditgesellschaft
Herzog Friedrichplatz 1
D-3001 Mauerbach/Wien(AT)

⑦② Erfinder: Kaes, Gertrude, Dipl.-Ing.
Kohlmarkt 1
A-1010 Wien(AT)

⑦④ Vertreter: Puchberger, Peter, Dipl.-Ing. et al,
Patentanwälte Dipl.-Ing. Georg Puchberger Dipl.-Ing.
Rolf Puchberger Dipl.-Ing. Peter Puchberger
Singerstrasse 13
A-1010 Wien(AT)

⑥④ Gefrierschutz- und Eislösemittel sowie Verfahren zur Enteisung vereister Oberflächen wie Strassen, Wege und dgl. bzw. zur Verhinderung der Vereisung.

⑥⑦ Die Erfindung betrifft Gefrierschutz- und Eislösemittel, die z.B. auf Straßen und Wegen sowie zum Enteisen von Geräten angewendet werden können. Diese Mittel sollen so beschaffen sein, daß sie keine Abwassergefährdung darstellen, für Pflanzen, Tiere und Menschen unschädlich sind sowie keine Korrosionen an Werkstoffen, wie insbesondere Metalle und Baustoffe, verursachen. Außerdem soll die Gefrierpunktniedrigende Wirkung auf Wasser stark genug sein, um Eisbildung bei Temperaturen von -20°C und darunter, wie sie in den Gebieten der industriellen Welt vorkommen, zu verhindern.

Gemäß Erfindung ist das Mittel in erster Linie dadurch gekennzeichnet, daß es wasserlösliche Salze einer Dicarbonsäure bzw. eines Dicarbonsäuregemisches mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls weitere Stoffe wie Lösungsmittel oder andere Gefrierschutz- und Eislösemittel enthält. Das Mittel kann auch als Kühflüssigkeit Verwendung finden.

EP 0 077 767 A1

Die Erfindung betrifft Gefrierschutz- und Eislösemittel. Solche Mittel werden zur Erniedrigung des Gefrierpunktes wässriger Lösungen verwendet, um einerseits die Bildung von festem Eis zu verhindern bzw. andererseits bereits gebildetes Eis zur Auflösung zu
5 bringen. Als solche Mittel sind bisher anorganische Salze, wie Natriumchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Kaliumphosphate, Natriumphosphate, Ammoniumphosphate, Ammoniumnitrat, Erdalkalinitrate, Magnesiumnitrat, Ammoniumsulfat, Alkalisulfate sowie organische Verbindungen wie niedrigmolekulare Alkohole, Glykole,
10 Glycerin, Lactate und Harnstoff bekannt und auch in Verwendung.

Neben der gefrierpunkterniedrigenden Wirkung auf Wasser ist beim Einsatz dieser Produkte die Frage der Korrosivität des Mittels auf die verschiedenen Werkstoffe sowie des Umweltschutzes von besonderer Bedeutung. Es ist bekannt, daß die bisher meistverwendeten, da billigsten Eislöse- und Gefrierschutzmittel Natriumchlorid
15 bzw. Calcium-/Magnesiumchlorid darstellen. Der Chlorgehalt bedingt in wässriger Lösung allerdings sowohl starke Korrosion von Eisen und anderen metallischen Werkstoffen, Beton und Mauerwerk, als
20 auch starke Pflanzenschädigungen. Der Chlorgehalt in solchen Streusalzen oder Salzlösungen erschwert bekanntlich die Wasseraufnahme in den Wurzeln von Bäumen und niedrigen Pflanzen. Die Chloride

- wandern dann in die Blätter und verursachen dort Schädigungen. Die Blätter werden vom Rand her braun und fallen frühzeitig ab. Durch Regen und tauenden Schnee werden die Chloride aus den abfallenden Blättern wieder ausgewaschen und der schädigende Chloridkreislauf beginnt von Neuem. Weiters können sich schädliche Auswirkungen auf die Pfoten von Haustieren sowie das menschliche Schuhwerk und die Kleidung ergeben. Auch andere bekannte anorganische Salze können zur Umweltgefährdung beitragen sowie die Korrosionsgefahr von Werkstoffen erhöhen.
- Bei der Verwendung von bekannten organischen Eislöse- und Gefrierschutzmitteln kann die Korrosionsgefahr leichter gebannt werden, da viele organische Verbindungen nichtaggressiv auf Werkstoffe sind und auch durch Inhibitoren besonders bei Metallen korrosionsverhindernd eingestellt werden können. Neben wirtschaftlichen Fragen - organische Verbindungen sind meist wesentlich teurer als gleich gefrierpunktniedrigende Verbindungen anorganischer Natur - ergibt sich jedoch ebenfalls das Problem des Umweltschutzes. So ist z.B. das als Gefrierschutzmittel in Kraftfahrzeugen häufig verwendete Monoäthylenglykol äußerst schädlich im Abwasser. Alkohole, wie z.B. Methylalkohol, können ebenfalls giftige Wirkungen haben und weisen besonders bei niedrigen Molekulargewichten eine hohe Flüchtigkeit auf, was Geruchsbelästigung und Brandgefahr mit sich bringen kann. Weiters wird durch diese Substanzen auch die Eisbildung nicht nachhaltig verhindert. Durch Luftsauerstoffoxydation solch ein- und mehrwertiger Alkohole können sich Säuren bilden, welche wieder zur verstärkten Korrosion von Werkstoffen Anlaß geben. Es werden diesen organischen Gefrierschutzlösungen daher oft Puffersubstanzen, wie Kaliumphosphate oder Borax sowie Metallkorrosionsinhibitoren wie Benzo-, Tolyltriazole, Phosphonate, Alkanolaminphosphate oder Molybdate zugegeben.

Ein typisches Beispiel eines solchen Eislöse- und Gefrierschutzmittels ist in der CA-PS 969 345 enthalten. Solche Gemische werden auch zur Verbesserung der Sicherheit auf Start- und Landebah-

nen von Flugplätzen eingesetzt, wie z.B. Gemische aus Formamid, Harnstoff, Wasser und Chromat (CA-PS 981 440). Nach heutiger Erkenntnis sollen aber sowohl Formamid als auch Chromate wegen etwaiger gesundheitsgefährdender bzw. abwasserschädlicher Wirkungen für solche Zwecke nicht mehr angewendet werden.

Zum raschen Auftauen von eis- und schneebedeckten Flächen werden laut DE-AS 1 459 639 Gemische von Formamid oder Formamidderivaten, wasserlöslichen einwertigen Alkoholen und Glykoläthern empfohlen.

10 In der CS-PS 184 118 werden Mischungen von Äthanol mit Harnstoff und Inhibitoren als flüssige Eislöser für Flugplätze und Straßen beschrieben. Die Probleme mit den dabei verwendeten organischen Produkten, wie niedrigen Alkoholen, wurden bereits oben beschrieben.

15 Niedrigmolekulare Monocarbonsäuren wurden als Gefrierschutzmittel bereits empfohlen, wie die Alkalisalze von Ameisen-, Essig-, Propion und Buttersäure laut US-PS 2 233 185. Gemische von Harnstoff mit Salzen niedrig gesättigter Monocarbonsäuren, vorzugsweise Ameisen- oder Essigsäure werden in der AT-PS 271 389 beschrieben. Diese Mittel weisen aber ebenfalls Nachteile auf.

Weiters ist die DE-OS 2 933 318 bekanntgeworden, die die Verwendung von Natrium-/Kaliumchlorid in Verbindung mit CaO , CaCO_3 , 25 MgO und/oder MgCO_3 beschreibt. Auch hier sind jedoch schädliche Chloride neben unlöslichen Anteilen an Kalk, Dolomit enthalten.

Ein Teil der Patentliteratur beschäftigt sich mit einer Korrosionsverminderung von Streusalz (NaCl), wie z.B. durch Zusatz 30 von 0,1 - 10 % Kalkstickstoff gemäß DE-PS 2 847 350, der wohl die Metallkorrosion verringern kann, jedoch nicht die schädlichen Wirkungen von NaCl auf Pflanzen etc. vermeidet. Ähnliches gilt für das Auftausalz (enthaltend 80 - 99,9 Gew.-% Chloride) mit einem Korrosionsinhibitor laut DE-OS 2 161 522.

Aufgrund der vorbeschriebenen Probleme mit chloridhaltigen Eislöse- und Gefrierschutzmitteln hat es seit langem Bestrebungen gegeben, andere Substanzen einzusetzen, wie Ammonsulfat, Harnstoff, Natriumnitrat. Solche Gemische mit verschiedenen Korrosionsinhibitoren werden z.B. in der AT-PS 191 383 sowie in der US-PS 2 980 620 beschrieben.

Als Gefrierschutzmittel besonders für Löschflüssigkeiten werden in der FR-PS 2 102 933 Gemische von Harnstoff, Ammonchlorid, -phosphat, -sulfat beschrieben. Auch in der US-PS 3 624 243 werden Gemische von Harnstoff und Ammonnitrat mit Äthylenglykol als Enteisungsflüssigkeit empfohlen. Alle diese Zusammensetzungen weisen jedoch Nachteile bei ihrer Verwendung auf. Harnstoff selbst ist bekanntlich bei Temperaturen von unter -8°C als Enteiser unwirksam (kryohydratischer Punkt $-11,5^{\circ}\text{C}$).

Ammonsalze hingegen, welche tiefere Eislösetemperaturen aufweisen können, greifen Beton an. Nichtaggressive Wässer sollen einen NH_4^+ -Gehalt von unter 15 mg pro Liter H_2O haben, was beim Einsatz solcher Salze als Eislösemittel in der Praxis nicht erfüllbar ist. Auch der Sulfatgehalt soll bei nicht angreifenden Wässern bei Portlandzement unter 200 mg SO_4 "/Liter, bei Hochofenzement unter 400 mg und bei erhöht sulfatbeständigem Zement (max. 3 % Tricalziumaluminat) unter 600 mg SO_4 "/Liter/^{Wasser}liegen. Diese Werte sind bei Einsatz von wasserlöslichen Sulfaten als Eislöser praktisch ebenfalls nicht einhaltbar. Phosphate können ökologisch sehr schädlich sein und in vielen Ländern wird deren Gehalt im Abwasser immer mehr beschränkt.

Die Verwendung von Nitraten ist sowohl aus Gründen der Abwassergefährdung als auch durch deren Gefährlichkeit im trockenen Zustand besonders bei Anwesenheit organischer Substanzen (Explosionsgefahr) nicht erwünscht.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Eislöse- und Gefrierschutzmittel zu schaffen, welche keine Abwassergefährdung dar-

stellen, für Pflanzen, Tiere und Menschen unschädlich sind sowie keine Korrosionen an Werkstoffen, wie insbesondere Metalle und Baustoffe, verursachen. Außerdem soll die gefrierpunktniedrige Wirkung auf Wasser stark genug sein, um Eisbildung bei Temperaturen von -20°C und darunter, wie sie in den Gebieten der industriellen Welt vorkommen können, zu verhindern.

Die Erfindung ist in erster Linie dadurch gekennzeichnet, daß das Gefrierschutz- und Eislösemittel wasserlösliche Salze einer Dicarbonsäure bzw. eines Dicarbonsäuregemisches mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls weitere Stoffe wie Lösungsmittel oder andere Gefrierschutz- und Eislösemittel enthält. Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Gemische von Dicarbonsäuren mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen fallen großtechnisch an, wobei sie als Alkali- und Ammoniumsalze eine genügend große Löslichkeit in Wasser aufweisen. Sie erniedrigen den Gefrierpunkt wässriger Lösungen auf unter -20°C , weisen Korrosionsschutzeigenschaften auf und sind mit organischen Monocarbonsäuren in ihrer Gewichtseinheit preislich günstig im Vergleich. Ein großer Vorteil der erfindungsgemäß eingesetzten Dicarbonsäure bzw. -gemische liegt auch darin, daß deren wässrige Salzlösungen geruchfrei sind (im Gegensatz zu Formiaten, Azetaten etc.) und in bestimmten Mindestkonzentrationen Korrosionsschutzmittel für Metalle darstellen. Es wurde gefunden, daß z.B. eine Mindestkonzentration von 1,5 Mol Bernsteinsäure (177 g/l) bzw. 0,4 Mol Adipinsäure (58 g/l) in Form ihrer wasserlöslichen Salze Gußeisen bei einem pH-Wert von 7,5/7,8 guten Korrosionsschutz verleiht. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Dicarbonsäuregemische liegt in deren geringen Wasserlöslichkeit bei Salzen mehrwertiger Kationen. So hat z.B. das relativ niedrigmolekulare Calciumsuccinat bei $+10^{\circ}\text{C}$ eine Löslichkeit von lediglich 0,2 g/100 g H_2O , was eine Schutzwirkung auf Beton und andere Baustoffe gegen anderweitige korrosive Bestandteile im Wasser ermöglicht.

Die nachfolgenden Beispiele sollen vorliegende Erfindung beispielsweise näher erläutern:

Beispiel 1

- 5 Eine Gefrierschutzlösung wurde aus einem industriell anfallenden Gemisch von Dicarbonsäure hergestellt, bestehend aus 30 - 35 Gew.-% Adipinsäure, 40 - 50 Gew.-% Glutarsäure und 20 - 25 Gew.-% Bernsteinsäure. Der Gehalt an Dicarbonsäuren mit 5 und 6 Kohlenstoffatomen betrug 75 - 80 %, die Löslichkeit des Gemisches als
- 10 Kaliumsalz im Wasser war dennoch sehr gut.
- 35,2 Gew.Teile dieses Dicarbonsäuregemisches ergaben mit 30 Gew. Teilen KOH (Ätzkali) und 34,8 Gew.Teilen Wasser eine stabile Lösung, welche einen Stock- und auch Wiederverflüssigungspunkt von unter -20°C aufwies. Selbst bei Verdünnung dieser Lösung mit weiteren 100 Gew.Teilen Wasser wurde noch ein Stockpunkt von unter
- 15 -10°C erreicht.
- Die obigen Lösungen ergaben sehr guten Korrosionsschutz auf metallischen Werkstoffen. Sie erwiesen sich als stabil und wurden durch Luftsauerstoff in ihrer Wirkung nicht verändert. Die Lösungen zeigten weiters eine gute Pufferwirkung gegen pH-Wert-Veränderungen und stellen somit ausgezeichnete Gefrierschutzmittel und Eislöser mit langer Gebrauchsfähigkeit dar. Die Lösungen sind z.B. für die Übertragung von Wärme und Kälte (Kühler, Radiatoren, Wärmeaustauscher in Industrie, Gewerbe, Haushalt) bei Temperaturen
- 20 von -20°C bis $+100^{\circ}\text{C}$ einsetzbar.

Beispiel 2

- Eine Lösung bestehend aus 30 Gew.Teilen des beim Beispiel 1 genannten Dicarbonsäuregemisches, 27,3 Gew.Teilen Ätzkali, 10 Gew.
- 30 Teilen Harnstoff und 32,7 Gew.Teilen Wasser wies ebenfalls Stock- und Wiederverflüssigungspunkte von unter -20°C auf. Eine Lösung mit weiteren 100 Gew.Teilen Wasser ergab einen Stockpunkt von unter -14°C (Wiederverflüssigungspunkt bei -14°C). Der pH-Wert der Lösung betrug 7,6 und erwies sich bestens sowohl als korrosionsschützende und alterungsstabile Wärmeübertragungsflüssigkeit analog Beispiel 1, als auch als Löser von bereits gebildetem Eis ge-
- 35

eignet. Die Ungiftigkeit der Lösung wurde durch die ALD 50 bei Ratten p.o. mit ca. 5 000 mg Dicarbonsäuregemisch/kg Körpergewicht dokumentiert. Die einzelnen im Gemisch befindlichen Dicarbonsäuren finden z.B. auch als Nahrungsmitteladditive zu anderen Zwecken Verwendung.

Beispiel 3

Eine wässrige Lösung bestehend aus 30 Gew.Teilen Harnstoff, 15 Gew.Teilen des Dicarbonsäuregemisches gemäß Beispiel 1, 5 Gew. Teilen 75 %iger Phosphorsäure, 16,9 Gew.Teilen Ätzkali und 33,1 Gew.Teilen Wasser ergab einen Stockpunkt von unter -20°C und bei Verdünnung mit 100 Gew.Teilen Wasser einen solchen von unter -11°C . Die Lösung zeigte ausgezeichnete Korrosionsschutzeigenschaften sowohl für Eisen- als auch Leichtmetalle und erwies sich auch als Eislöser auf Flugplätzen geeignet.

Beispiel 4

Eine Lösung bestehend aus 30 Gew.Teilen Propylenglykol, 15 Gew. Teilen Dicarbonsäuregemisch laut Beispiel 1, 5 Gew.Teilen 75 %iger Phosphorsäure, 17,5 Gew.Teilen Ätzkali und 32,5 Gew.Teilen Wasser ergaben einen Stockpunkt von unter -20°C und bei Verdünnung mit 100 Gew.Teilen Wasser einen solchen von -14°C . Verwendung wie Beispiele 1 bis 3.

Beispiel 5

Während in den vorangehenden Beispielen die Verwendung von Dicarbonsäuregemischen beschrieben wurde, wurde in diesem Beispiel das Kalisalz reiner Bernsteinsäure in Verbindung mit Harnstoff als Gefrierschutzmittel untersucht. Die Lösung bestand aus 25 Gew. Teilen Harnstoff, 33,5 Gew.Teilen Kaliumsuccinat und 41,5 Gew. Teilen Wasser. Der Stockpunkt dieser Lösung lag bei -13°C , wobei eine klare Wiederverflüssigung bei $+2^{\circ}\text{C}$ eintrat. Die Verdünnung dieser Lösung mit 100 Gew.Teilen Wasser ergab einen Stockpunkt von $-10/-11^{\circ}\text{C}$. Der Einsatz des reinen, niedermolekularen Kaliumsuccinates zeigt sich in der Wirkung als Gefrierschutz und Korrosionsschutz

gegenüber den Dicarbonsäuren als nicht so günstig, könnte unter bestimmten Umständen aber doch vorteilhaft sein.

Beispiel 6

- 5 Die im Beispiel 2 genannte Lösung wurde aus einem Sprüh- und Streuwagen zusammen mit einem Feststoffgemisch bestehend aus 40 % Harnstoff und 60 % Ammonsulfat auf Eis von Betonstraßen aufgebracht. Bei Einsatz von 20 g/m^2 beider Eislösemittel gemeinsam konnte auf einer völlig vereisten Fahrbahn in der Stärke von 5 mm
- 10 Eis nach 5 Minuten bereits ein Tauprozeß festgestellt werden. Nach 10 Minuten war die Eisschicht völlig gelöst und konnte mit Versuchsfahrzeugen eine völlig normale Vollbremsung ausgeführt werden. Bei stellenweisen Eisdicken von 2 cm (Spurrillen) war bei Verdoppelung der Einsatzmenge (insgesamt 40 g/m^2) die Straße
- 15 nach 10 Minuten bereits matschig und nach 20 Minuten die Eisschicht weggelöst.
- Es zeigte sich bei diesem Versuch in der Praxis nicht nur eine sehr rasche und anhaltende Eislösewirkung der eingesetzten Mittel, sondern es wurde die Oberfläche der Betonstraße auch bei
- 20 Langzeitkontakt trotz Einsatz von Ammonsalzen und wasserlöslichen Sulfaten nicht angegriffen. Die Reaktion von Ammonsalzen mit alkalischen Betonbestandteilen und von SO_4^{2-} mit Ca^{2+} zu Gips wird durch das in wässriger Lösung befindliche Dicarbonsäuregemisch behindert, da sich ein schützender, praktisch wasserunlöslicher
- 25 molekularer Oberflächenfilm auf dem Beton aus unlöslichen Dicarbonsäuresalzen mehrwertiger Kationen bilden dürfte.

Beispiel 7

- Die im Beispiel 2 beschriebene Lösung wurde als Feuchtstreuung
- 30 zusammen mit festem Harnstoff zur Eislösung und -freihaltung von Start- und Landepisten auf Flugplätzen eingesetzt. Es wurde durch die Lösung laut Beispiel 2 nicht nur eine Eislösung bei wesentlich tieferen Temperaturen und rascher erzielt, als dies mit Harnstoff allein möglich gewesen wäre, sondern auch das Wegblasen des granulierten bzw. pulvrigen Harnstoffes wurde durch Befeuchtung mit
- 35 der Lösung verringert. Die Angriffswirkung von Harnstoff auf

Leichtmetalle wurde durch den Gehalt an Lösung gemäß Beispiel 2 noch wesentlich verringert.

Beispiel 8

- 5 Das unter Beispiel 1 genannte Gemisch von Dicarbonsäure wurde mittels Ammoniak in eine konzentrierte wässrige Lösung gebracht. Die Lösung wurde mit Erfolg als Eis- und Schneelöser für asphaltierte Wege und Plätze verwendet.

10 Beispiel 9

- Ein getrocknetes, pulveriges Kaliumsalz des Dicarbonsäuregemisches laut Beispiel 1 wurde mit festem Harnstoff und Ammonsulfat vermischt. Das Pulver hatte eine gute Lagerbeständigkeit und geringe Klumpneigung und war als Eislöser bis zu Temperaturen von
15 -24°C einsetzbar.

Beispiel 10

- Das Dicarbonsäuregemisch laut Beispiel 1 wurde mit Natronlauge (NaOH) in wässrige Lösung gebracht. Die Lösung ist insbesondere
20 als Gefrierschutzmittel für Wärmeübertragungsanlagen geeignet. Als Eislöser wird es in verschiedenen Gebieten nicht empfohlen sein, da laut neueren Erkenntnissen ein Natriumgehalt von Eislösern auf Pflanzen, wie insbesondere Bäume, schädliche Auswirkungen haben kann.

25

Beispiel 11

- 60 Gew.Teile eines Kaliumsalzes von Dicarbonsäuren bestehend aus einem Gemisch von 40 % Malonsäure, 30 % Bernsteinsäure und 30 % Glutarsäure wurden mit 40 Gew.Teilen Wasser in Lösung gebracht.
30 Der Gefrierpunkt der Lösung lag unter -20°C und die Lösung ergab eine gute Eislöse- und Gefrierschutzwirkung.

- In den oben angeführten Beispielen ist die Zugabe von Laugen wie Ätzkali bzw. von Ammoniak zu den Dicarbonsäuregemischen beschrieben. Es werden dadurch die Dicarbonsäuregemische in die entsprechenden wasserlöslichen Salze übergeführt. Sollen weder Dicarbon-
- 35

- säure noch Lauge in der resultierenden Salzlösung frei vorliegen, sind die entsprechenden stöchiometrischen Verhältnisse einzuhalten. In bestimmten Fällen kann es auch vorteilhaft sein, den einen oder anderen Bestandteil im Überschuß vorzusehen, so z.B.
- 5 um die Korrosionsschutzwirkung zu erhöhen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Gefrierschutz- und Eislösemittel, dadurch gekennzeichnet, daß es wasserlösliche Salze einer Dicarbonsäure bzw. eines Dicarbonsäuregemisches mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls weitere Stoffe wie Lösungsmittel oder andere Gefrierschutz- und Eislösemittel enthält.
5
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dicarbonsäuregemisch ein Gemisch von Adipin-, Glutar- und Bernsteinsäure ist und als Kalisalz vorliegt.
10
3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Kalisalze eines Gemisches von Malon-, Bernstein- und Glutarsäure enthält.
15
4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Kalisalze von Gemischen aus zumindest 2 der folgenden Dicarbonsäuren: Malon-, Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure, gegebenenfalls mit geringeren Anteilen von Dicarbonsäuren mit 8 und/oder 10 Kohlenstoffatomen, enthält.
20
5. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Dicarbonsäuregemisch als Natrium-, Ammonium- oder/und organisches Aminsatz vorliegt.
25

6. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel als weiteren Stoff Harnstoff und/oder anorganische Ammoniumverbindungen und/oder wasserlösliche Phosphate enthält.

5.

7. Verfahren zur Enteisung vereister Oberflächen wie Straßen, Wege u.dgl. bzw. zur Verhinderung der Vereisung, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Oberfläche ein Gefrierschutz- und Eislösemittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 aufgebracht wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0077767

Nummer der Anmeldung

EP 82 89 0135

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. *)
A	--- GB-A-1 111 936 (J.J. HUITSON) * Seite 1, Zeilen 34-63; Ansprüche 1-11 *	1, 6, 7	C 09 K 3/18 C 09 K 5/00
A	--- GB-A- 569 364 (W.H. JUGGINS) * Ansprüche 1-5 *	1, 6	
A	--- US-A-4 254 166 (J.O. GLANVILLE) * Spalte 2, Zeilen 34-52, 62-68; Spalte 3, Zeilen 1-28; Spalte 4, Zeilen 5-13; Ansprüche 1-17 * -----	1, 6, 7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. *)
			C 09 K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-01-1983	Prüfer BOULON A.F.J.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument</div>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.